

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 8 月 2 3 日
Date of Application:

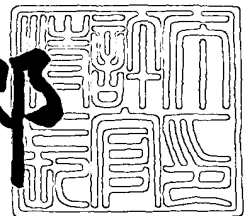
出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 2 4 2 8 6 9
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 2 - 2 4 2 8 6 9]

出 願 人 関 西 ペ イ ン ト 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

2 0 0 3 年 7 月 9 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 5 4 3 0 4

【書類名】 特許願

【整理番号】 10909

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C02F 9/00

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡 4 丁目 1 7 番 1 号 関西ペイント
株式会社内

【氏名】 服部 忠正

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡 4 丁目 1 7 番 1 号 関西ペイント
株式会社内

【氏名】 瓦家 正英

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡 4 丁目 1 7 番 1 号 関西ペイント
株式会社内

【氏名】 磯崎 理

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡 4 丁目 1 7 番 1 号 関西ペイント
株式会社内

【氏名】 宮田 直紀

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-183803

【出願日】 平成14年 6月25日

【特許出願人】

【識別番号】 000001409

【氏名又は名称】 関西ペイント株式会社

【代表者】 世羅 勝也

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 000550

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 塗料廃水の処理方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 塗料廃水にマイクロ波を照射して該廃水中に含まれる有機物質を分解することを特徴とする塗料廃水の処理方法。

【請求項 2】 マイクロ波を 1 分間～6 0 分間照射するものである請求項 1 記載の塗料廃水の処理方法。

【請求項 3】 塗料廃水にマイクロ波を照射して廃水中に含まれる難分解性物質を易分解性物質にまで分解した後に、得られた処理水を生物反応槽に供給して好気もしくは嫌気下に生物処理を行なう請求項 1 又は 2 記載の塗料廃水の処理方法。

【請求項 4】 生物処理が、微生物固定化担体を用いた生物処理である請求項 3 に記載の塗料廃水の処理方法。

【請求項 5】 塗料廃水にマイクロ波を照射する前に、凝集剤又は電解処理による凝集分離処理を行うことを特徴とする請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項記載の塗料廃水の処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、塗料廃水の処理方法に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術およびその課題】

従来、塗装工場、塗料製造工場などから排出される塗料廃水は、この中の塗料を速やかに、かつ効率よく分離除去するために、塗料廃水中に凝集剤を添加して塗料をまず凝集分離（浮遊又は沈殿）させて除去し、次いでこの凝集分離処理水を好気下に生物処理するのが一般的であった。しかしながら、生物処理において、微生物が分解する能力には限界がある。そこで、廃水中に含まれる汚染物質を微生物が分解しやすいような物質に変換するために、オゾン分解法、フェントン法、UV 照射法など種々の方法が開発されてきた。例えば特開平 8 - 1 5 5 3 0

8号公報には、光酸化触媒の存在化で紫外線及び／又は可視光線を照射して有機物を含有する廃水を酸化分解する処理方法が開示されている。しかしながら、これらの方法では汚染物質を十分に分解することが困難であり、汚染物質濃度が上がったたり、処理量が増大したりした場合に、分解されない物質が最終処理水中に残ってしまう危険があった。

【0003】

本発明の目的は、塗料廃水中に含まれる難分解性物質を易分解性物質に変換することによる、効率的な塗料廃水の処理方法を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究した結果、塗料廃水にマイクロ波を照射することで、該塗料廃水中に含まれる有機物質を分解し、難分解性物質を易分解性物質に変換でき、さらに得られた処理水を生物処理することにより、容易にかつ確実に塗料廃水を処理することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0005】

すなわち本発明は、塗料廃水にマイクロ波を照射して該廃水中に含まれる有機物質を分解することを特徴とする塗料廃水の処理方法、さらに塗料廃水にマイクロ波を照射して廃水に含まれる難分解性物質を易分解性物質にまで分解した後に、得られた処理水を生物反応槽に供給して好気もしくは嫌気下に生物処理を行なう塗料廃水の処理方法に関する。

【0006】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の廃水処理方法についてさらに詳細に説明する。

【0007】

本発明の塗料廃水とは、例えば自動車などの塗装ラインや、板金工場における塗装ブース水や、塗料製造工場などから出る工業廃水などが挙げられる。

【0008】

これらの廃水には主に塗料からくる各種顔料、有機樹脂、架橋剤、有機溶剤な

どが含まれるが、その組成や含有量については工場によっても時間によっても変動し、一定ではない。例えば自動車の塗装ラインの廃水の一例を挙げると、沈殿物 $1 \sim 100 \text{ g/l}$ 、 COD_{Mn} $1,000 \sim 10,000 \text{ mg/l}$ 、 TOC $1,000 \sim 15,000 \text{ mg/l}$ 、 BOD $1,000 \sim 5,000 \text{ mg/l}$ 及び有機溶剤 $1 \sim 10,000 \text{ mg/l}$ 程度であった。ここで COD_{Mn} は化学的酸素供給量を、 TOC は全有機体炭素量を、また BOD は生化学的酸素要求量を意味する。有機溶剤としては、例えば水溶性のエーテル系又はアルコール系の溶剤が挙げられる。

【0009】

上記塗料廃水は、マイクロ波を照射する前後工程の何処において、必要に応じて、凝集剤の添加や電解処理等によって凝集分離処理されることが望ましい。汚染物質の濃度が非常に低いとか、難分解性の物質がほとんど含まれていないといった特別の場合を除いて、特にマイクロ波を照射する前にまず凝集分離処理を行ない、該塗料廃水から浮遊もしくは沈降分離する汚泥（スラッジ）を分離除去した処理水とすることが望ましい。

【0010】

凝集剤としては、例えば、硫酸アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、塩化第二鉄等に代表される無機系凝集剤、界面活性剤等の低分子凝集剤、アニオン性、弱アニオン性、ノニオン性又はカチオン性の高分子凝集剤などを挙げることができ、廃水の種類に応じてこれらを単独で、あるいは複数種を組合せて用いることができる。

【0011】

また、電解処理は、電極を廃水に入れて電流を流し、水の電気分解によって生じた酸素と水素の微細な気泡を用いて廃水中の顔料や樹脂等を吸着させ、気泡の浮力でそれらの物質を廃水表面に集める方法であり、凝集剤による処理と組み合わせても効果がある。電解処理は、通常、供給された廃水に電解質を投入・溶解し、その水槽内に複数の電極を適当な間隔に配置して、電極間に通電し電気分解を行なうものである。これによって廃水が凝集化するものである。電極としてはアルミ電極を、電解質としては硝酸ナトリウム、塩化ナトリウムなどを使用する

ことが好適である。

【0012】

本発明においては、上記の通り凝集物を沈降や濾過などにより取り除いた後、該凝集分離処理では取り除くことのできない、例えば親水性の有機溶剤、水溶性の有機樹脂などをマイクロ波を照射することにより分解する。後工程として生物処理を行なう場合には、マイクロ波の照射によって難分解性物質を易分解性物質にまで予備的に分解処理し、さらに生物処理による分解処理を行うものである。

【0013】

マイクロ波は波長約0.1～1,000mmの電磁波であり、UHF（デシメートル波）、SHF（センチメートル波）、EHF（ミリメートル波）、サブミリ波が含まれる。国際的に工業用として割り当てられている2450MHzが用いられることが多いが、これに限定されるものではない。本発明に用いるマイクロ波は、電子レンジなどに用いられるマイクロ波発生装置を用いて作られ、必要に応じて凝集分離処理された塗料廃水に照射される。照射時間は廃水中の有機物の濃度、照射光の強さなどによって適宜選択できるが、照射時間は通常1分間～60分間程度が好ましい。

【0014】

マイクロ波の照射によって廃水は発熱するが、一般に温度が高いほど有機物の分解の速度も上昇するため、廃水の沸騰や有機溶剤の揮散といった作業上の危険のない範囲では特に冷却の必要はない。また、分解効率を上げるためさらに加温してもよい。

【0015】

マイクロ波の照射だけで有機物質を無害なものにまで分解することは経済的には好ましいこととはいえ、マイクロ波の照射は有機物分解の補助的手段として用いることが効果的である。例えば酸素含有ガスの供給下、特定の固体触媒を用いて湿式酸化処理する際にマイクロ波を照射することができる。

【0016】

固体触媒としては、従来公知のものが特に制限なく使用でき、例えばチタン、ケイ素、ジルコニウム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、タングステン、セ

リウム、銅、銀、金、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム及びイリジウムなどから選ばれる金属元素の不溶性又は難溶性の化合物、又はこれらの金属を担持した無機酸化物、活性炭、ゼオライトなどの粒状物などを用いることができる。

【0017】

本発明では、またマイクロ波を照射する前後工程の何処において、必要に応じて、生物処理を行なうことができる。特に上記マイクロ波の照射によって廃水中の難分解性物質の一部又は全部を生物が取り込みやすい易分解性物質にまで分解した後に生物処理を行うことが好適である。これにより、マイクロ波を照射しなかった場合に比べて生物処理効率を大幅に向上させることができる。

【0018】

生物処理方法としては従来から公知の方法、例えば活性汚泥法や担体投入型生物処理法などを用いて行うことができ、特に微生物固定化担体を用いた後者の生物処理が好適である。

【0019】

上記担体投入型生物処理法は、有機又は無機の担体を用いるものであり、該担体に微生物を担持させ、この微生物により、廃水中の有機物を分解させるもので活性汚泥法より効率がよい。有機担体の材質としては、例えば、光硬化性樹脂、ポリウレタン、ポリビニルアルコール、ポリエチレン、ポリアクリルアミド、ポリエステル、ポリプロピレン、寒天、アルギン酸、カラギーナン、セルロール、デキストラン、アガロース、イオン交換樹脂などが挙げられるが、これらに限定されるものではなく、また、これらと無機物を併用することもできる。

【0020】

生物処理に用いられる微生物としては従来公知の好気性菌及び嫌気性菌の中から適宜選択すればよい。好気性菌としては、例えばシュードモナス属、アシトバクター属等が挙げられる。また、嫌気性菌としては、例えばメタン細菌、クロストリジウム属等が挙げられる。

【0021】

上記生物処理は、例えば処理温度10～40℃、pH6.0～9.0、水理学

的滞留時間 (HRT) 24～48時間の条件下に行なうことができる。

【0022】

以下、図面を用いて本発明の好適な実施の形態を説明する。

【0023】

図1は、本発明方法の実施の一形態を示すフロー図である。必要に応じて凝集分離処理を行った塗料廃水をマイクロ波照射装置4を有するマイクロ波処理槽1に供給し、該廃水にマイクロ波を照射する。得られたマイクロ波処理廃水は散気管3を有する生物分解槽2に導かれ好気下で生物処理される。処理された廃水は一部処理槽2に返送され、一部は処理水として取り出される。処理槽2への返送量を調整することにより、取り出される処理水のCOD_{Mn}又はTOCの濃度を調整することができる。取り出された処理水は活性炭処理槽に通した後排出される。

【0024】

【実施例】

以下、実施例及び比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明する。

【0025】

実施例1

自動車用水性塗料の塗装廃水を塗料廃水として用いた。該塗料廃水(A)のCOD_{Mn}は8,500mg/l及びTOCは11,000mg/lであった。この塗料廃水(A)1lに凝集剤クリスタックB100(栗田工業社製)を15,000mg、クリスタックB450(栗田工業社製)を1,500mg添加して攪拌した後1日放置し、凝集物を取り除いた。この凝集処理後の処理液(B)のCOD_{Mn}は5,800mg/l及びTOCは6,800mg/lであった。該処理液(B)にマイクロ波(周波数2.45GHz、出力500W)を5分間照射した。

【0026】

次いで、得られたマイクロ波処理水を生物反応槽に入れ、シュードモナス属、アシトバクター属、ロドコッカス属、バチルス属、キャンディダ属及びフザリウム属の好気性菌を有する活性汚泥を使用し、処理温度20～25℃、pH7～8

5 及び水理学的滞留時間 48 時間の条件下に生物処理を行った後、生物処理水を濾過した。得られた処理水 (C) は COD_{Mn} は $1,300 \text{ mg/l}$ 及び TOC は $1,750 \text{ mg/l}$ であった。

【0027】

実施例 2

上記実施例 1 において、周波数 2.45 GHz 及び出力 500 W のマイクロ波を 5 分間照射する代わりに周波数 200 GHz 及び出力 500 W のマイクロ波 (ミリ波) を 5 分間照射した以外は実施例 1 と同様にして処理を行った。得られた処理水 (C) は COD_{Mn} は 900 mg/l 及び TOC は $1,200 \text{ mg/l}$ であった。

【0028】

実施例 3

実施例 1 で用いた凝集分離処理後の処理液 (B) にマイクロ波 (周波数 2.45 GHz 、出力 500 W) を 5 分間照射した。

【0029】

次いで、得られたマイクロ波処理水を生物反応槽に入れ、シュードモナス属、アシトバクター属、ロドコッカス属、バチルス属、キャンディダ属及びフザリウム属の好気性菌を付着固定化させた球形 (4 mm 径) の「KP パール」(関西ペイント社製、主成分がポリエチレングリコールである担体) を使用し、処理温度 $20 \sim 25^\circ\text{C}$ 、 pH $7 \sim 8.5$ 及び水理学的滞留時間 48 時間の条件下に生物処理を行った後生物処理水を濾過した。得られた処理水 (C) は COD_{Mn} は $1,300 \text{ mg/l}$ 及び TOC は $1,600 \text{ mg/l}$ であった。

【0030】

実施例 4

実施例 1 において凝集分離処理を行わなかった以外は実施例 1 と同様にして処理を行った。得られた処理水 (C) は COD_{Mn} は $4,000 \text{ mg/l}$ 及び TOC は $5,000 \text{ mg/l}$ であった。

【0031】

比較例 1

実施例 1 においてマイクロ波を照射しなかった以外は実施例 1 と同様に処理を行った。得られた処理水 (C) は COD_{Mn} は $2,000 \text{ mg/l}$ 及び TOC は $2,500 \text{ mg/l}$ であった。

【0032】

比較例 2

実施例 1 においてマイクロ波を照射する替わりに 500 W キセノンランプにより紫外線を 5 分間照射する以外は実施例 1 と同様にして処理を行った。得られた処理水 (C) は COD_{Mn} は $2,000 \text{ mg/l}$ 及び TOC は $2,500 \text{ mg/l}$ であった。

【0033】

比較例 3

実施例 4 においてマイクロ波を照射しなかった以外は実施例 4 と同様に処理を行った。得られた処理水 (C) は COD_{Mn} は $4,700 \text{ mg/l}$ 及び TOC は $5,800 \text{ mg/l}$ であった。

【0034】

上記実施例及び比較例の廃水処理実験の結果をまとめると下記表 1 のようになる。

【0035】

【表 1】

表 1

	実施例				比較例		
	1	2	3	4	1	2	3
凝集処理	有り	有り	有り	無し	有り	有り	無し
電磁波処理	マイクロ波	マイクロ波 (ミリ波)	マイクロ波	マイクロ波	無し	紫外線	無し
生物処理	活性汚泥 処理	活性汚泥 処理	固定化担 体処理	活性汚泥 処理	活性汚泥 処理	活性汚泥 処理	活性汚泥 処理
$\text{COD}_{\text{Mn}}(\text{mg/l})$	1,300	900	1,300	4,000	2,000	2,000	4,700
$\text{TOC}(\text{mg/l})$	1,750	1,200	1,600	5,000	2,500	2,500	5,800

【0036】

【発明の効果】

本発明方法によれば、マイクロ波の照射により塗料廃液中の有機物の分解を促進することができ、特に生物処理の前処理としてマイクロ波を照射することによ

り、塗料廃液中の難分解性の有機物を効率的に分解することができ、塗装廃液及び塗料廃液の処理に極めて有用である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の好適な実施の態様を説明する廃水処理フロー図である。

【符号の説明】

- 1 マイクロ波処理槽
- 2 生物分解槽
- 3 散気管
- 4 マイクロ波照射装置

【書類名】 図面

【図 1】

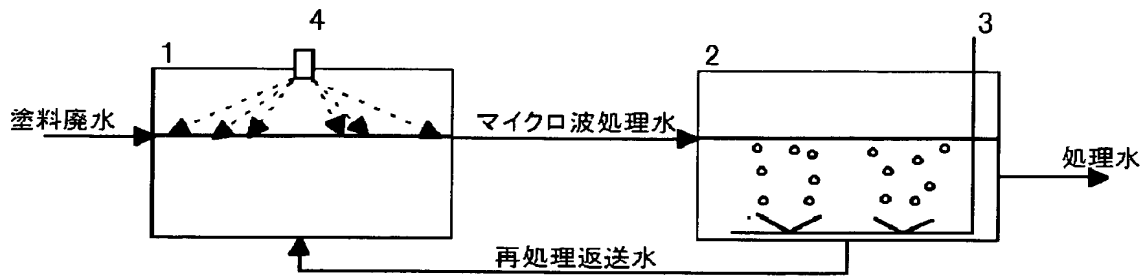


図 1 廃水処理フロー図

【書類名】 要約書

【課題】 塗料廃水中に含まれる難分解性物質を易分解性物質に変換することにより、廃水中の汚染物質濃度の変動や、処理量の変動にも対応した、効率的な塗料廃水の処理方法を提供する。

【解決手段】 塗装廃水にマイクロ波を照射して該廃水中に含まれる有機物質を分解する。さらに必要に応じて、マイクロ波照射前の塗料廃水に凝集剤又は電解処理による凝集処理を行なっても良い。またマイクロ波を照射して廃水に含まれる難分解性物質を易分解性物質にまで分解した後に、得られた処理水を生物反応槽に供給して好気もしくは嫌気下に生物処理を行なうことが望ましい。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 2 4 2 8 6 9
受付番号	5 0 2 0 1 2 4 7 7 5 2
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 4 年 8 月 2 8 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成14年 8月23日

次頁無

特願 2 0 0 2 - 2 4 2 8 6 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 1 4 0 9]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 9 日
 [変更理由] 新規登録
 住 所 兵庫県尼崎市神崎町 3 3 番 1 号
 氏 名 関西ペイント株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 3 年 4 月 1 日
 [変更理由] 名称変更
 住所変更
 住 所 兵庫県尼崎市神崎町 3 3 番 1 号
 氏 名 関西ペイント株式会社